

溶浸-燃焼合成法によるAl/TiAl₃系複合材料の作製に関する研究

著者	王 彰盟
号	2179
発行年	1997
URL	http://hdl.handle.net/10097/7452

氏 名	Wang Chang Meng 王 彰 盟
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成10年3月25日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第4条第1項
研 究 科、専 攻 名 称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工学専攻
学 位 論 文 題 目	溶浸－燃焼合成法によるAl/TiAl ₃ 系複合材料の作製に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 渡辺 龍三
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 花田 修治 東北大学教授 八木 順一郎

論 文 内 容 要 旨

溶浸－燃焼合成法は比較的低温で、溶浸剤とプリフォームとの間での燃焼合成反応を利用して強化相を *in-situ* 生成させ、軽量高強度の Al 基複合材料を合成する新しいプロセスである。しかしながら、この反応過程では溶浸と燃焼合成反応が同時に起こるためかなり複雑なプロセスとなっており、したがって、反応の制御およびメカニズムの解明が重要である。本研究では、軽量高強度複合材料系として Ti-Al 系に着目し、まず、Ti-50at%Al の全燃焼合成反応における試料寸法変化速度の測定に基く全燃焼合成反応速度の推定を提案し、その有効性を実証した。次に、Ti 圧粉体、TiAl 燃焼合成体および Ti-Al 混合圧粉体と Al 溶湯との溶浸－燃焼合成のメカニズムを明らかにすると共に、Al/TiAl₃ 複合材料の最適な作製条件を明らかにした。また、Al/TiAl₃ 複合材料の特性を混合則により推定するのに必要な TiAl₃ の物性値を取得するために、燃焼合成法により TiAl₃ を作成し、その性質を測定し、得られた物性値を用いて Al/TiAl₃ 複合材料の諸特性を評価した。最後に、この材料の応用例の一つとして Al 合金 (AC4CH) との鑄ぐるみ接合を試み、そのプロセス条件を明らかにした。

第1章は緒論である。これまでの金属基複合材料作製における問題点および粉末冶金法による複合材料の作製例と作製プロセスを述べると共に、溶浸－燃焼合成法の発想とその特長を示し、関連するプロセス原理の説明も行った。続いて、本研究の目的と各章の関連性を説明した。

第2章では Ti-50at%Al の全燃焼合成反応に対する粉末粒径、成形圧力および昇温速度などの効果を調べた結果について述べている。まず、X線相分析により小さい成形圧力では、生成相が多様で、残留 Ti または Al が多いことが確認された。次に、DSC の熱分析により、昇温速度が小さいとき、DSC 曲線に3つの熱ピークが観察されたことから、燃焼合成反応が起こる前に固相反応が起こることが分かった。この生成した固相は寸法変化速度を拘束し、燃焼合成反応速度に対応するときに影響を与えるので、好ましくない。固相反応を抑えるには、大きな成形圧力と大きな昇温速度が必要であることが分かった。燃焼合成反応中の試料の温度上昇に伴う寸法変化を測定し、寸法変化率と温度変化との関係を調べた。反応中の寸法変化率と温度変化との関係は3段階に分けられ、最終段階では、粉末粒径と関係なく、ほぼ一定の比例関係を示すことが分かった。このことは反応の寸法変化率と反応の変換率とは一義的關係にあることを示している。よって、寸法変化率は燃焼合成反応速度の指標として用いることができることが分かった。また、反応前後の試料の空隙率には比例関係があり、Stavitskii の式による反応前後の空隙率変化の予測に従うことが分かった。

第3章では Ti 圧粉体と Al 溶湯との溶浸－燃焼合成による Al/TiAl₃ 複合材料の合成反応メカニズムにつ

いて述べている。溶浸－燃焼合成は従来の伝播燃焼合成と同じように溶浸－燃焼合成波の伝播現象が観察されたが、溶浸－燃焼合成波が起こる前に潜伏期が存在することが分かった。潜伏期での短時間溶浸を行ったTi粉の粒子表面には微細な粒状形態のTiAl₃生成相が観察され、溶浸－燃焼合成反応の潜伏期、すなわち燃焼合成反応波が発生する前にTi粉末の表面で初期反応が起こることが分かった。急冷された溶浸－燃焼合成反応材料の組織観察によれば、溶浸－燃焼合成反応のメカニズムは次のように説明できる。燃焼合成反応により加熱されたAl溶湯がTi粉末を濡らして、Ti粉末粒内の結晶粒界へ浸透する。この浸透により、Ti粉末が微細化され、その結晶粒子の形状も平滑化される。さらにAl溶湯はTi結晶粒との球殻反応が起こり、TiAl₃を合成する。この反応進行の模式図をFig.1に示す。この結果からTi粉末粒子内の結晶粒子は溶浸－燃焼合成反応の最大ユニットであることが分かった。

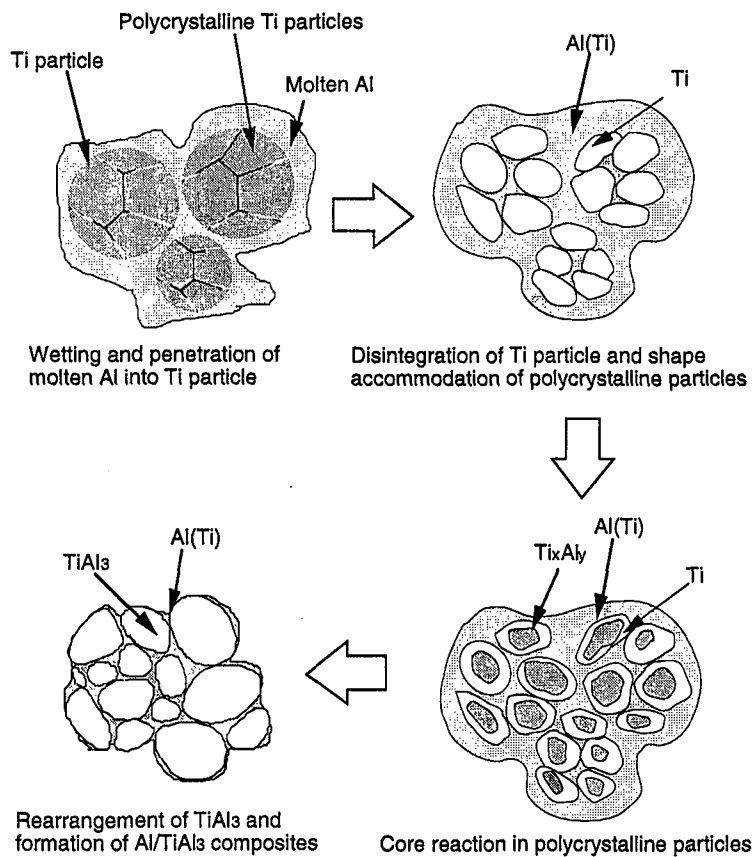


Fig. 1 Schematic drawing of reaction proceeding of molten Al with Ti particles during infiltration-combustion reaction.

溶浸－燃焼合成波の伝播速度はTiとAlの混合圧粉体の燃焼合成反応における燃焼波の伝播速度よりかなり遅く、この場合はAl溶湯の溶浸速度が律速過程と推定された。通常の無反応溶浸速度式はSernlak-Rhinesの式で示される。

$$h = \frac{2}{\pi} \left(\frac{R_c \gamma \cos \theta}{2\eta} t \right)^{1/2}$$

ここで、hは時間tの間に溶湯が多孔質体に溶浸する高さ、R_cは多孔質体の空隙径、ηは溶湯の粘度、γは溶湯の表面張力、θは溶湯と多孔質体の接触角を示す。この式を簡略化すると

$$h = K t^{1/2}$$

になる。溶浸高さは時間の1/2乗に比例する。Kは溶浸速度定数である。実験結果によれば、溶浸速度定

数の実測値はSemlak-Rhinesの式による理論値より大きくなることが分かった。これは燃焼合成反応による試料の溶浸経路の拡張による溶浸促進効果がAl溶湯の消耗と粘度の上昇による溶浸妨害効果より大きいためである。また、溶浸－燃焼合成反応の一つの特徴は、従来の無反応溶浸と比べて、プリフォームが燃焼合成反応によりTiからTiAl₃に変化することである。

第4章では溶浸－燃焼合成反応の制御を目的とし、特徴として溶浸時のプリフォームがTiAl金属間化合物多孔質体である2-stepおよび1-step溶浸法により、緻密なAl/TiAl₃複合材料の作製を行った。2-step方法では、TiAl燃焼合成体は約0.2wt%の酸素を含有し、TiAlスケルトン表面に酸化膜が存在する。このため、溶浸速度は極めて遅く、溶浸基本式Semlak-Rhinesの式に従わず、溶浸高さと同時間には比例関係となる。また、同一溶浸温度では、プリフォームの空隙径に関係なく、一定の溶浸速度を示す。よって、通常の大きい熱を放出する燃焼合成反応は起こっていないと推定された。溶浸速度から求めた活性化エネルギーは約120KJ/molとなり、酸化膜を有するTiCとAl溶湯との溶浸の場合に近い。したがって、溶浸は多孔質の表面の酸化膜との反応を介して進行し、この反応が溶浸の律速過程であると考えられる。

1-step法は圧粉体が燃焼合成した後、TiAl多孔質体をそのまま真空炉に配置し、その後直ちにAl溶湯に浸漬して溶浸－燃焼合成反応を起こさせるものである。その反応中、2つの温度変化ピークが観察され、それぞれTiとAlの燃焼合成反応および反応直後のTiAlとAl溶湯との溶浸－燃焼合成反応によるものである。その結果、反応中の急冷組織から、Al溶湯はTiAlスケルトン内の粒子粒界に浸透し、さらに燃焼合成反応を起こし、TiAl₃を形成することが分かった。この反応メカニズムはTi圧粉体とAl溶湯との溶浸－燃焼合成反応のそれに類似すると考えられる。空隙径の大きいプリフォームでは、より大きい溶浸速度を示すことが分かった。また、1-step溶浸法が本研究での3つの溶浸プロセスの中で、溶浸速度が最も大きなものであることが分かった。しかし、溶浸速度定数に対しては、Semlak-Rhinesの式から計算した理論値より小さい値が得られた。また、合成した複合材料の寸法歪みが小さく、溶浸時間が短くて済むことと併せて、TiAl圧粉体とAl溶湯との1-step溶浸－燃焼合成法は本研究でのAl/TiAl₃複合材料の作製方法としては最も優れた方法であると言える。

第5章ではTiAl₃金属間化合物とAl/TiAl₃複合材料の熱・機械的性質について述べた。Al/TiAl₃複合材料の熱・機械的性質を考察するために、まず、燃焼合成法とHIP法との組み合わせによりTiAl₃金属間化合物を作製し、その性質の測定を行った。燃焼合成法とHIP法との組み合わせにより約1.7vol%の酸化物を含むものの、それを除けば単相のTiAl₃が得られ、その密度は理論密度とほぼ一致した。EPMAの分析結果によりマトリックスの組成はTi:Al=1:2.90であった。室温から1073Kまでの平均熱膨張係数は $16.1 \times 10^{-6}/K$ であり、Ti-Al系金属間化合物の中で最も大きい。熱容量は $C_p=103.5+1.61 \times 10^{-3}T+12.68 \times 10^{-5}T^2/J/mol$ となった。室温での熱伝導率は46W/mKであり、温度の上昇に伴い減少する傾向が見られた。熱伝導率は1073Kまでに約12%減少した。4点曲げ－中間たわみ法によるTiAl₃のヤング率は、室温での平均値は約175GPaであり、破断変形量は0.4%と小さい。573K以下では、ほぼ脆性的に破断するが、673K以上では塑性変形を示すことが分かった。

本研究で作製したAl/TiAl₃複合材料のTiAl₃の体積分率は約43、50、62vol%である。それらの熱膨張係数は約 $18.4 \sim 20.0 \times 10^{-6}/K$ の間にあり、Al合金のそれに近く、Turnerモデルによる計算値とほぼ一致していることが分かった。熱伝導率は約81～95W/mKにあり、線形混合則に比べて約1/3小さくなることが分かった。それは、TiがAlマトリックス中に固溶したことに起因すると考えられる。Al/TiAl₃複合材料の熱的性質はTiAl₃の体積分率の増加に伴い、減少する傾向がある。温度の上昇に伴い、熱伝導率は大きくなる。また、Al/TiAl₃のヤング率は97～114GPaであり、TiAl₃の分散による効果が見られた。さらに、そのTiAl₃の体積分率依存性はIshaiモデルと下限のRuess則による計算値の範囲内にあることが分かった。気孔率補正をすると、測定値はIshaiモデルによる計算値にほぼ一致することが分かった。

第6章では本研究で作成したAl/TiAl₃複合材料の応用例について述べた。液相接合法の一種の鑄ぐるみ成形法でAl/TiAl₃複合材料とAl合金AC4CHとを接合することにより、低いコストでより耐摩耗性を持つ

部材の作製を狙った。実験条件により、適当な接合条件は鑄込み温度が983K~1013Kの間、Al/TiAl₃と鑄型の予熱温度が353K~403Kの間の範囲内であることが分かった。得られた接合部では、Siが拡散混入したAl/TiAl₃相が形成される。なお、内節点方式の陽的差分法を用い、エンタルピーの潜熱扱いを基準とした熱計算によれば、鑄込みおよび予熱によるAl/TiAl₃の最大到達温度 θ_{max} が約814K~850Kの範囲であれば、良好な接合が得られる。さらに、良好な接合を得るために、以上の実験の温度条件において、Al/TiAl₃複合材料の厚さは3~8mmの範囲であることが必要である。実験の条件によって、接合良否および境界面の最大到達温度に対する予熱と鑄込み温度の影響をFig.2に示す。

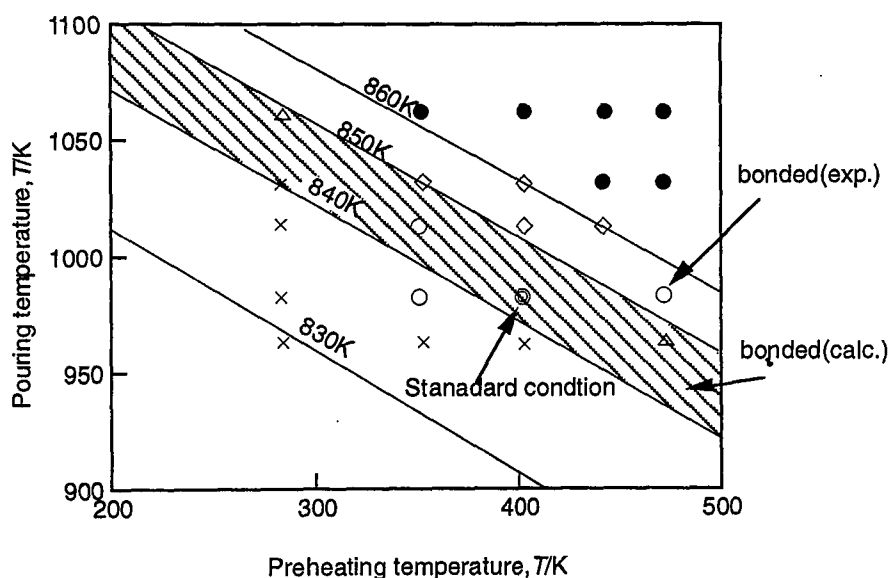


Fig. 2 Variation of bonding condition (exp.) and maximum temperature(calc.) effected by preheating and pouring temperatures.(×: unbonded, △: partially bonded, ○: bonded ◇: partially melted, ●: melted)

第7章は総括である。

以上、溶浸-燃焼合成反応によるAl/TiAl₃複合材料に関する研究の結果をまとめた。この新しい材料の作製プロセスはAl基複合材料だけでなく、Al-Ni、Al-Ti (Ni)、Al-Ti-TiB₂系などのAl合金系の複合材料系にも応用が可能であることが期待される。

審査結果の要旨

溶浸－燃焼合成法は、溶浸剤とプリフォームとの間での燃焼合成反応を利用して軽量高強度Al基複合材料を合成する新しいプロセスである。しかしながら、この反応は溶浸と燃焼合成反応が同時に起こるためかなり複雑なプロセスとなっており、複合材料製造法として確立するためには、反応の制御条件およびメカニズムの解明が必須である。本論文は、軽量高強度複合材料系としてTi-Al系に着目し、Al/TiAl₃系複合材料の合成プロセスにおける燃焼合成反応および溶浸過程の特徴、組織形成、合成された複合材料の熱的・機械的性質、さらには応用の可能性などを実験研究した経緯をまとめたものであり、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景および目的について述べている。

第2章では、Ti-50at%Alの全燃焼合成反応とプロセス条件の関係について述べており、燃焼合成反応中の試料の温度上昇に伴う寸法変化を解析し、温度との間に一定の比例関係を見いだしている。また、反応前後の試料の空隙率には比例関係があり、Savitskiiの予測に従うとしている。

第3章では、Ti圧粉体とAl溶湯との溶浸－燃焼合成によるAl/TiAl₃複合材料の合成反応メカニズムについて述べている。溶浸－燃焼合成時には通常の伝播燃焼合成と同様に合成波の伝播現象が観察されること、溶浸－燃焼合成波が発生する前に潜伏期が存在すること、および、合成過程での組織観察などから溶浸－燃焼合成反応のメカニズムを明らかにしている。

第4章では、予め合成したTiAl金属間化合物多孔質体をプリフォームとするAl/TiAl₃複合材料の作製について、その溶浸プロセス条件を詳細に検討している。プレフォーム合成後の保管中に形成される表面酸化層（0.2%O相当）は溶浸－燃焼合成メカニズムに大きな影響を与えることを見いだしている。すなわち、TiAlプレフォーム自由表面に酸化層が形成されている場合には、Al溶湯と表面酸化物との反応が溶浸を律速すること、また、酸化層の形成が無視できる場合には通常のSemplak-Rheinsモードの溶浸式に従うことを明らかにしている。

第5章では、Al/TiAl₃複合材料の熱的・機械的性質について述べている。燃焼合成とHIPとの組み合わせにより作製したTiAl₃金属間化合物および溶浸－燃焼合成により作製したAl/TiAl₃複合材料について、その熱的・機械的性質を明らかにした。それらのデータをこれまで提案されている複合則に基づいて検討し、本複合材料の材料特性の推定に適した複合則を明らかにしている。

第6章ではAl/TiAl₃複合材料の耐摩耗性部材への一つの応用例として、鋳ぐるみ成形法によるAl/TiAl₃複合材料とAl合金（AC4CH）とを接合を検討した結果について述べ、健全な接合体が得られる接合条件を明らかにしている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、Al/TiAl₃系複合材料の溶浸－燃焼合成による合成プロセス条件およびその材料特性を明らかにしたものであり、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。